

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310841

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 32/00

C 2 2 C 32/00

W

B 2 2 F 3/24

B 2 2 F 3/24

Z

C 2 2 C 1/04

C 2 2 C 1/04

D

1/05

1/05

A

27/00

27/00

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-118258

(22) 出願日

平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 石渡 裕

神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 伊藤 義康

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

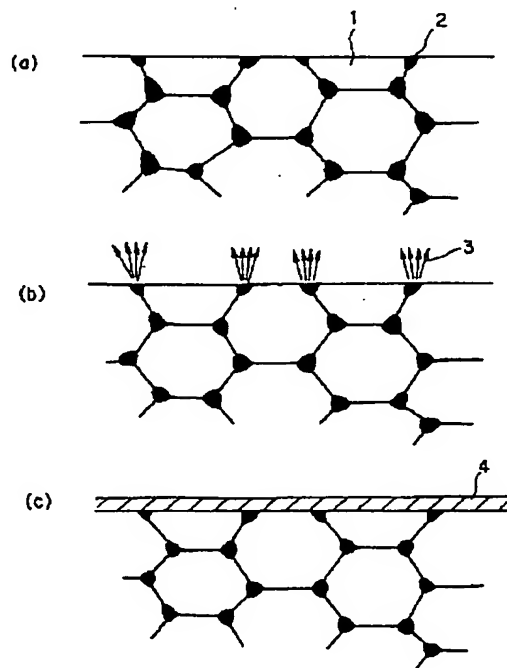
(74) 代理人 弁理士 波多野 久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 セラミックコーティング材料、その製造方法および同材料を用いた高温部材

(57) 【要約】

【課題】コーティング皮膜が容易に剥離したり割れを生じることがなく、かつ損耗しにくいセラミックコーティング材料、密着性および均質性に優れた希土類金属または希土類金属酸化物のコーティング皮膜を短時間で形成することができるセラミックコーティング材料の製造方法、優れた特性を有するセラミックコーティング材料を用い、フィラメントのような微細製品から大形製品までに広く適用できる高温部材を提供する。

【解決手段】高融点金属と、希土類金属または希土類金属の酸化物とを主成分とする金属材料の表面にセラミックスをコーティングしたセラミックコーティング材料で、金属材料を減圧雰囲気下で、その金属材料を構成する希土類金属または希土類金属酸化物の融点以上であり、かつ高融点金属の融点以下に加熱することにより、金属材料の表面を希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高熔点金属と、希土類金属または希土類金属の酸化物とを主成分とする金属材料の表面にセラミックスをコーティングしたセラミックコーティング材料において、前記金属材料を減圧雰囲気下で、その金属材料を構成する希土類金属または希土類金属酸化物の熔点以上であり、かつ前記高熔点金属の熔点以下に加熱することにより、金属材料の表面を希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆してなることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項2】 請求項1記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を陰極とし、他方の陽極との間に電圧を印加し、金属材料表面でアーク放電を生じさせることにより、前記金属材料の表面を、希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆してなることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項3】 請求項1または2記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を構成する高熔点金属は、W、Mo、Ta、Nb、またはそれらの合金であることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項4】 請求項1から3までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を構成する希土類金属は、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、それらの合金、またはそれらの酸化物であることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、希土類金属またはその酸化物は粒状、塊状または粉状で、前記高熔点金属中に分散したものであることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料中の希土類金属または希土類金属の酸化物の含有量が、2～50体積%、好ましくは、5～30体積%であることを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料中の希土類金属または希土類酸化物が、三次元的に連結したネットワーク構造を有することを特徴とするセラミックコーティング材料。

【請求項8】 高熔点金属と、希土類金属または希土類金属の酸化物とを主成分とする金属材料の表面にセラミックスをコーティングしたセラミックコーティング材料において、前記金属材料を減圧雰囲気下で、その金属材料を構成する希土類金属または希土類金属酸化物の熔点以上であり、かつ前記高熔点金属の熔点以下に加熱することにより、金属材料の表面を希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆することを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法。

【請求項9】 請求項8記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、金属材料を加熱する方法として、プラズマ、電子ビームまたはレーザビームを用いることを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法。

【請求項10】 請求項8記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、金属材料を、粒状または粉状の希土類金属またはその酸化物と、高熔点金属の粉末との混合物の焼結により得ることを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法。

【請求項11】 請求項10記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、希土類金属またはその酸化物と高熔点金属との混合物を焼結する際、ホットプレスまたはHIP処理を用いることを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法。

【請求項12】 請求項10記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、希土類金属またはその酸化物と高熔点金属との混合物を常圧にて焼結した後、後処理として、HIP処理を施すことを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法。

【請求項13】 請求項1から7までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料を用いて構成したことを特徴とする電極、フィラメント、金属溶解装置部材、蒸発装置部材、鋳造装置部材その他の高温部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属材料の表面にセラミックスをコーティングしてなるセラミックコーティング材料の製造および利用技術に関するものであり、特に熔融金属耐食性、耐アーク特性および熱電子放出特性等に優れたセラミックコーティング材料、その製造方法および同材料を用いた高温部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 金属酸化物、特に希土類金属の酸化物は概して酸化物生成自由エネルギーが小さく、化学的に安定であり、熔融金属に対する耐食性にも優れていることから、活性金属溶解用のろつぼ等の材料として適していると考えられている。しかし、その反面で、脆性が大きく、耐熱衝撃性に劣る等の欠点があるため、前記酸化物自体を主体とする部材としては従来工業的に用いられていない。

【0003】 したがって、このような酸化物を用いる場合には高熔点金属やグラファイト等の耐熱材料の基材の表面に、スリップコーティングやプラズマ溶射等によりコーティングした形で、即ちコーティング材料の皮膜として適用されることが多い。特にプラズマ溶射は皮膜材料である酸化物粉末を、高温のプラズマフレームにより溶解させ、金属基材の表面に吹付けることによりコーティングを行う方法で、比較的短時間で厚さ数100μmの皮膜を形成させることができ、また大気中でのコーテ

ィングが可能で、大形の部材や複雑形状の部材にも適用できるという特性を有することから多用される傾向にある。

【0004】また、希土類金属や希土類金属の酸化物は仕事関数が小さく、熱電子放出特性にも優れているため、高融点金属と複合化することによりアーク消耗電極等に用いられ、また表面にコーティングすることによりフィラメント等に用いられている。

【0005】その際のコーティング方法としては、微細なフィラメント等の表面に厚さ1 $\mu$ m以下の緻密な薄膜のコーティングが可能な物理蒸着(PVD)や化学蒸着(CVD)が用いられている。PVDは皮膜材料を加熱および蒸発させ、その蒸気を金属基材の表面に蒸着させる方法であり、また、CVDは皮膜材料を構成する元素を気体で供給し、金属基材の表面で反応させてコーティングする方法である。いずれの方法においても緻密で、密着性に優れた薄膜状のコーティング皮膜を形成できるという特徴を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プラズマ溶射により得られる皮膜は多孔質体であり、基材との密着性が低いため、金属溶解時の熱応力により容易に剥離や割れを生じるという欠点を有している。さらに、フィラメントのような微細な製品の表面に、1 $\mu$ m以下の薄膜をコーティングすることも困難である。一方、PVDやCVDは皮膜形成速度が遅いため、コーティングに多大な時間を要し、かつ、コーティングを真空チャンバーや反応容器内で行う必要があるため、大形の部材には適用できないという欠点を有している。

【0007】また、プラズマ溶射やPVDはパイプの内面のように、陰になっている部分にコーティングすることができない。なお、皮膜材料を気体の状態で供給するCVDにおいては、パイプ内面のコーティングも可能であるが、供給した気体の上流側から下流側にかけて反応が進むにつれ、徐々に気体中の反応元素の濃度が低下するため、均一な厚さの皮膜を形成させることが難しい。

【0008】一方、金属マトリクス中に金属酸化物等のセラミック粒子を分散させた複合材料においては、表面に露出した金属部が選択的に腐食を受けたり、逆にアーク放電に際しては熱電子放出特性に優れた希土類金属酸化物粒子にアークスポットが形成されるため、希土類金属酸化物粒子が選択的に損耗するという問題を有している。

【0009】本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、第1の目的は、コーティング皮膜が容易に剥離したり割れを生じることがなく、かつ損耗しにくいセラミックコーティング材料を提供することにある。

【0010】また、第2の目的は、密着性および均質性に優れた希土類金属または希土類金属酸化物のコーティング皮膜を短時間で形成することができるセラミックコ

ーティング材料の製造方法を提供することにある。

【0011】さらに第3の目的は、前記の優れた特性を有するセラミックコーティング材料を用い、フィラメントのような微細製品から大形製品までに広く適用できる高温部材を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】希土類金属の酸化物は熱電子放出性や熔融金属耐食性に優れていることから、発明者においては、希土類金属または希土類金属の酸化物を含有する高融点金属材料を、希土類金属または希土類金属の酸化物の融点以上でありかつ高融点金属の融点以下に加熱することにより、希土類金属を熔融蒸発させることに着目した。その際、希土類金属の蒸気が発生し易いように、減圧雰囲気が好き、また、マトリクスである高融点金属の酸化抑制や化学的に安定な希土類金属酸化物を還元し蒸発を容易にさせるために、水素等の還元性ガスを添加することが好ましい。このようにして蒸発した希土類金属の蒸気を金属材料表面に蒸着し、大気中の酸素と結合させることにより、金属材料表面に希土類金属酸化物のコーティングを容易に行うことができる。

【0013】また、マトリクスである高融点金属に比べて希土類金属や希土類金属の酸化物は仕事関数が小さい。このことから、高融点金属と希土類金属もしくは希土類金属の酸化物で構成された金属材料の表面に、アークを発生させることにより、高温のアークスポットを希土類金属もしくは希土類金属酸化物に優先的に形成させ、希土類金属の蒸発を促進させることにより、より短時間で均一なコーティング皮膜を得ることができる。

【0014】また、希土類金属または希土類金属酸化物とともに金属材料を構成するマトリクス金属としては、希土類金属または希土類金属酸化物よりも融点が高く、かつ蒸気圧が低い金属材料であるW、Mo、Ta、Nbおよびこれら金属の合金が好ましい。

【0015】熱電子放出性や熔融金属耐食性に優れた希土類金属としては、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、それらの合金、またはそれらの酸化物が好ましい。これらの元素はいずれも酸化物生成自由エネルギーが小さく、上記コーティングの際の加熱工程や使用中に容易に酸化されるため、金属マトリクス中への添加形態は金属の状態でも酸化物の状態でも良い。

【0016】一方、金属材料表面に均一な希土類金属酸化物のコーティングを施すためには、その蒸気発生源である希土類金属もしくは希土類金属の酸化物が、高融点金属のマトリクス中に均一に分散していることが好ましい。このような観点から、希土類金属もしくは希土類金属酸化物は塊状、粒状または粉状でマトリクス金属中に分散していることが効果的である。

【0017】また、希土類金属の蒸気を効果的に発生さ

せる方法としては、被コーティング金属材料の表面のみを、1500℃以上の高温に短時間で加熱することが、部材の変形抑制やコーティングコストの低減に有効である。このような要求に適した加熱方法として、プラズマ、電子ビームおよびレーザービームが適している。

【0018】また、希土類金属または希土類金属酸化物と高融点金属マトリクスが均一に混在した金属材料の製造方法として、両原料粉末を予め混合して焼結する、粉末焼結プロセスが有効である。この粉末焼結プロセスは材料を熔融させることなく、比較的低温で製造が行えるため、分散粒子と高融点金属マトリクスとの反応を抑制する観点からも有効である。

【0019】また、焼結後の組成加工や熔融金属耐食性の観点から、焼結体は真密度近くまで緻密化させることが好ましく、このような緻密な焼結体をえる方法として、ホットプレスまたはHIP等を用いた加圧焼結が有望である。

【0020】なお、低コストの量産化を考えた場合、ホットプレスは単品生産になり、またガス圧を用いるHIP焼結では、素材粉末を金属製のカプセルに真空封入する必要がある。しかしながら、一旦、焼結により焼結体の相対密度が90%以上に緻密化できる場合には、焼結体中に残留した気孔が外部とは通じていない閉気孔となるため、焼結体をそのままHIP処理に供することにより、ほぼ真密度まで緻密化させることが可能である。

【0021】また、高融点金属中に添加する希土類金属または希土類金属の酸化物の体積としては、添加量が少な過ぎると均一な被覆層が得られず、一方、多過ぎると強度が低下するため、5体積%から50体積%が良い。なお、素材表面を完全に被覆するためには5体積%以上、また、高温強度部材として用いる場合には30体積%以下が好ましい。

【0022】さらに、前述したアーク処理過程や使用中に表面の希土類金属酸化物コーティング層が損耗するため経年的に特性が劣化する。したがって、素材中に分散した希土類金属または希土類酸化物が三次元的に連結したネットワーク構造を持たせることにより、使用中および再度の加熱処理やアーク処理により、再び素材表面にコーティング層を形成させることができる。

【0023】以上のように、高融点金属中に希土類金属または希土類金属酸化物を分散させた素材表面に、希土類金属酸化物のコーティング層を設けることにより、熔融金属耐食性を著しく向上でき、このような部材は真空中もしくは不活性ガス雰囲気中で活性金属を溶解する、るつぼ等の材料として最適である。

【0024】同様に、熱電子放出特性に優れた希土類金属酸化物でコーティングされた部材は、電極、フィラメント等の高い熱電子放出特性が要求される部材としても最適である。

【0025】以上の知見に基づき、請求項1の発明で

は、高融点金属と、希土類金属または希土類金属の酸化物とを主成分とする金属材料の表面にセラミックスをコーティングしたセラミックコーティング材料において、前記金属材料を減圧雰囲気下で、その金属材料を構成する希土類金属または希土類金属酸化物の融点以上であり、かつ前記高融点金属の融点以下に加熱することにより、金属材料の表面を希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆してなることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

10 【0026】請求項2の発明では、請求項1記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を陰極とし、他方の陽極との間に電圧を印加し、金属材料表面でアーク放電を生じさせることにより、前記金属材料の表面を、希土類金属酸化物を主成分とする物質で被覆してなることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

【0027】請求項3の発明では、請求項1または2記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を構成する高融点金属は、W、Mo、Ta、Nb、またはそれらの合金であることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

20 【0028】請求項4の発明では、請求項1から3までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料を構成する希土類金属は、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、それらの合金、またはそれらの酸化物であることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

【0029】請求項5の発明では、請求項1から4までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、希土類金属またはその酸化物は粒状、塊状または粉状で、前記高融点金属中に分散したものであることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

30 【0030】請求項6の発明では、請求項1から5までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料中の希土類金属または希土類金属の酸化物の含有量が、2～50体積%、好ましくは、5～30体積%であることを特徴とするセラミックコーティング材料を提供する。

【0031】請求項7の発明では、請求項1から6までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料において、金属材料中の希土類金属または希土類酸化物が、三次元的に連結したネットワーク構造を有することを特徴セラミックコーティング材料を提供する。

40 【0032】請求項8の発明では、高融点金属と、希土類金属または希土類金属の酸化物とを主成分とする金属材料の表面にセラミックスをコーティングしたセラミックコーティング材料において、前記金属材料を減圧雰囲気下で、その金属材料を構成する希土類金属または希土類金属酸化物の融点以上であり、かつ前記高融点金属の融点以下に加熱することにより、金属材料の表面を希土

類金属酸化物を主成分とする物質で被覆することを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法を提供する。

【0033】請求項9の発明では、請求項8記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、金属材料を加熱する方法として、プラズマ、電子ビームまたはレーザービームを用いることを特徴するセラミックコーティング材料の製造方法を提供する。

【0034】請求項10の発明では、請求項8記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、金属材料を、粒状または粉状の希土類金属またはその酸化物と、高融点金属の粉末との混合物の焼結により得ることを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法を提供する。

【0035】請求項11の発明では、請求項10記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、希土類金属またはその酸化物と高融点金属との混合物を焼結する際、ホットプレスまたはHIP処理を用いることを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法を提供する。

【0036】請求項12の発明では、請求項10記載のセラミックコーティング材料の製造方法において、希土類金属またはその酸化物と高融点金属との混合物を常圧にて焼結した後、後処理として、HIP処理を施すことを特徴とするセラミックコーティング材料の製造方法を提供する。

【0037】請求項13の発明では、請求項1から7までのいずれかに記載のセラミックコーティング材料を用いて構成したことを特徴とする電極、フィラメント、金属溶解装置部材、蒸発装置部材、製造装置部材その他の高温部材を提供する。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

#### 【0039】第1実施形態(図1, 2)

図1(a), (b), (c)は本発明の基本的実施形態を示したものである。まず、図1(a)に示すように、高融点金属のマトリクス1中に希土類金属または希土類金属酸化物粒子2を分散させた素材を、減圧雰囲気下で希土類金属または希土類金属酸化物の融点以上でありかつ高融点金属の融点以下に加熱する。すると、図1

(b)に示すように、融点、蒸気圧の低い希土類金属または希土類金属酸化物が熔融および蒸発し、希土類金属の蒸気3が発生する。その結果、図1(c)に示すように、蒸発した希土類金属原子は素材表面に蒸着し、雰囲気中の酸素と結合し安定な酸化物のコーティング皮膜4が形成される。

【0040】図2は、Wマトリクス中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させた素材を、プラズマフレームを用いて30分間加熱した後に、表面のW部をオージェ電子分光分析装置によ

り分析した結果の一例を示したグラフで、縦軸にオージェピーク強度を現し、横軸に表面からの距離を現している。この図2に示すように、加熱前のWマトリクス部には全くYが検出されないが、加熱後のW部には厚さ約10オングストロームに亘ってYとOとが検出された。このことから、Wマトリクス部の表面がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物により被覆されていることが明らかとなった。

#### 【0041】第2実施形態(図3)

10 本実施形態では、図2に示したWマトリクス中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させた素材を、プラズマフレームを用いて30分間加熱することにより試験片を得た(実施例1)。また、同素材を陰極として強制的にアーク放電を生じさせることにより試験片を得た(実施例2)。図3はこれらの各試験片について、W部の表面をオージェ電子分光分析装置により分析した結果を示すグラフである。

【0042】この図3より、いずれの試験片においてもY層の存在が確認されたが、加熱のみの試験片(実施例1)に比べてアーク処理した試験片(実施例2)の皮膜厚さは著しく大きく、アーク処理により皮膜の成長が加速されることがわかった。

【0043】これは、W等の高融点金属に比べて希土類金属や希土類酸化物の仕事関数が小さいため、アークが希土類金属部や希土類金属酸化物部に優先的に生じるため、アーキングによる局所的な加熱により、図1(b)に示した希土類金属または希土類金属酸化物の熔融蒸発速度が増大するためである。

#### 【0044】第3実施形態(図4)

30 本実施形態では、10体積%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したW、Mo、Ta、Nb等、種々の高融点金属の複合材料について、同一条件でプラズマフレームにより加熱処理を行った。図4はこの場合の皮膜厚さを測定した結果を示すグラフである。

【0045】この図4に示すように、使用したマトリクス金属により皮膜厚さは異なるが、いずれの高融点金属においても、加熱処理により試験片の表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物コーティングが可能なが確認された。

#### 【0046】第4実施形態

40 本実施形態では、マトリクス金属をWとし、分散粒子の材質を種々変えた試験片について、同様なプラズマフレームにより加熱を行った。この場合の皮膜厚さを測定した結果を、下記の表1に示す。

【0047】この表1中で、○印は良好にコーティング皮膜が得られた物を示し、△印は皮膜厚さが薄い物もしくは皮膜厚さが不均一な物を示し、×印は皮膜の形成が認められなかった物を示している。

【0048】上記試験結果より、希土類金属および希土類金属酸化物を分散させたW合金は、いずれも分散した希土類金属の酸化物の皮膜の形成が認められた。したが

って、このような加熱による希土類金属酸化物皮膜の形成は、希土類金属または希土類金属酸化物に共通した特性と考えられる。

【0049】また、希土類金属を分散させた素材よりも、希土類金属酸化物を分散させた素材の方が、概して良好な皮膜が得られる傾向があり、希土類金属で添加するよりも希土類酸化物で添加する方が好ましいと言える。

【0050】

【表1】

分散材料	マトリクス金属	結果
なし	W	×
Y	W	△
Nd	W	△
Sm	W	△
Tb	W	△
Dy	W	△
Ho	W	△
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	○

#### 【0051】第5実施形態（図5）

本実施形態では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量が20体積%と一定で、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大きさを変えた試験片を作成した。図5は、この試験片について加熱処理を行い、各試験片の皮膜厚さを5点測定した場合の最大値と最小値の値を示すグラフである。

【0052】この図5より、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子径が小さい場合には、いずれの測定位置においてもほぼ均一な厚さの皮膜が得られるのに対し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子径が大きくなるにつれて、皮膜厚さの不均一性が顕著になる傾向があることがわかる。これは、加熱によりコーティングされる領域が分散した希土類金属もしくは希土類金属酸化物の周囲に限定されるためである。

【0053】したがって、希土類金属もしくは希土類金属酸化物粒子は、できるだけ均一かつ微細に高融点金属マトリクス中に分散されていることが好ましく、また分散させる希土類金属または希土類酸化物の形態は塊状、粒状または粉状が適している。

【0054】また、図5の結果から、分散する希土類金属もしくは希土類金属酸化物粒子の大きさは、500μm以下が好ましいと言える。

#### 【0055】第6実施形態（図6）

本実施形態では、20体積% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - W素材について、種々の加熱方法により素材表面を一定時間加熱した。図6は、この加熱後の皮膜厚さの測定結果を示すグラフである。

【0056】この図6より、形成される皮膜厚さはプラズマフレーム、電子ビーム、レーザービーム、高周波加熱、抵抗加熱の順に薄くなる傾向があることがわかる。この結果は、素材表面の瞬間的温度が高い加熱方法が適していることを示している。

【0057】したがって、短時間で希土類金属酸化物のコーティング層を形成させるプロセスとしては、プラズマフレーム、電子ビーム、レーザービームが有効であることが明らかである。

#### 【0058】第7実施形態（図7（a）～（d））

本実施形態は、下記の点に着目して実施したものである。即ち、高融点金属中に希土類金属または希土類金属酸化物が分散した素材の代表的な製造方法としては、溶製法と粉末冶金法がある。前者はマトリクスである高融点金属の融点以上に加熱し熔融させるため、添加した希土類金属の一部はマトリクス中に固溶したり、脆い金属間化合物相を形成する。

【0059】このような希土類金属を固溶した材料や金属間化合物が生成した素材では、加熱処理を行ってもほとんど皮膜が形成されないことを確認している。また、希土類金属酸化物の場合は高融点金属に比べて比重が著しく小さいため、高融点金属の溶湯中に添加しても分離または分解するため、均一な素材を製造することが不可能である。したがって、本発明の材料の製造方法として、溶製法は適していないと考えられる。

【0060】一方、粉末冶金法はマトリクスの高融点金属を溶かすことなく、融点の6割程度の加熱温度で製造できるため、希土類金属または希土類金属酸化物と高融点金属の反応が軽微であり、また、比重差も大きな問題とならず本材料の製造方法として適していると言える。

【0061】図7（a）～（d）は、粉末焼結法による高融点金属と希土類金属または希土類金属酸化物との複合材料の製造方法を示す工程図である。まず、原料となる高融点金属の粉末5と希土類金属または希土類金属酸化物粉末6とをボールミル7を用いて均一に混合する（図7（a））。その際、高融点金属粉末の粒子径としては焼結性や粉末充填性の観点から、1μm以上、10μm以下が好ましい。

【0062】また、希土類金属粉末については、一部焼結過程でマトリクスと反応することを考慮し、10μm以上、1mm以下が好ましい。一方、希土類金属酸化物粒子は脆く、ボールミルによる混合過程で粉碎されるため、原料粉末の粒子径は比較的裕度が大きい。焼結後の素材中の粗大な酸化物粒子は素材の強度を著しく低下させるため、100μm以下が好ましい。

【0063】ボールミルにより混合した粉末8は、プレス機9により所定の形状に加圧成形する(図7(b))。その後、得られた成形体10を真空中もしくは不活性ガス雰囲気中で加熱することにより(図7(c))、高融点金属マトリクス中に希土類金属または希土類金属酸化物粒子が均一に分散した素材11を得る(図7(d))。

【0064】第8実施形態(図7(e)、(f))

材料の組合せによっては、図7(a)～(d)に示した常圧焼結法では真密度近くまで緻密化した焼結体を得られず、焼結体の内部に多数の気孔が残留する場合がある。特に熔融金属耐食性については、このような気孔を介して熔融金属が内部に浸透し、耐食性を著しく損なう可能性が高い。

【0065】したがって、残留気孔が著しく少ない焼結体の製造方法としてホットプレスやHIPを用いた加圧焼結法が効果的である。

【0066】本実施形態では、HIPによる素材の製造方法は、ボールミルにより均一に混合した粉末8を金属製のカプセル(キャン)12内に充填し、ベーキングにより脱ガス処理を行った後、真空中でカプセル12を溶接し真空封入を行う(図7(e))。次いで、金属カプセル12をHIP装置13内にセットし、加熱と加圧を行うことにより真密度まで緻密化させる(図7(f))。

【0067】その後、周囲のキャンを機械加工により除去し、高融点金属マトリクス中に希土類金属または希土類金属酸化物粒子が均一に分散した緻密な素材11を得る(図7(d))。

【0068】第9実施形態(図8)

前記のHIPによる加圧焼結では、組織が非常に微細で緻密な素材を製造可能であるが、製造コストが高いという問題がある。一方、図8に示すように、常圧焼結後の相対密度が88～92%を境に、より高い相対密度を有する焼結体では、焼結体中の残留気孔が外部と通じていない閉気孔になる。

【0069】そこで、本実施形態では複雑な真空封入を行わず、素材の焼結体をそのままの状態とし、HIP処理を施した。これによりほぼ真密度まで緻密化できる。

【0070】本実施形態によれば、原料粉末の粒子径や焼結条件の適正化を図ることにより、焼結体の密度を上げることができ、これにより、低コストで緻密な素材を提供することが可能になる。

【0071】第10実施形態(図9)

本実施形態では、 $Y_2O_3$ -W系について、 $Y_2O_3$ 添加量を変えた素材を製作した。図9は、この組成について、加熱処理後の希土類金属酸化物皮膜の厚さと、曲げ強度とを測定した結果を示している。

【0072】この図9より、 $Y_2O_3$ 添加量が2体積%

程度から皮膜の形成が観察され、その後添加量の増加に伴い希土類金属酸化物皮膜の厚さが増加するとともに、膜厚の均一性も向上することが明らかとなった。

【0073】したがって、コーティングの観点からは $Y_2O_3$ 添加量は2体積%以上、皮膜厚さの均一性の観点からは5体積%以上が好ましいと言える。

【0074】一方、素材の曲げ強度は $Y_2O_3$ 添加量の増加に伴い低下する傾向を示し、特に $Y_2O_3$ 添加量が50体積%を超えると強度の低下が顕著になる。したがって、強度特性の観点から、 $Y_2O_3$ 添加量は50体積%以下が適正であり、高温強度部材としての用途を考えた場合は30体積%以下が好ましい。

【0075】第11実施形態(図10)

本実施形態では、10体積% $Y_2O_3$ -W合金素材と対極との間に電圧を印加し、アーク放電電極として使用した場合のアーク電流の経時変化を測定した。図10はこの結果を示すもので、図中では放電初期の電流密度を基準(100%)とし、その相対電流密度をプロットした。

【0076】この図10より、 $Y_2O_3$ を均一に分散した材料(実施例3)のアーク電流は、試験時間の増加とともに徐々に低下する傾向を示すことがわかる。これは、アーク放電により表面の熱電子放出特性に優れた $Y_2O_3$ が次第に損耗するためである。

【0077】一方、素材内部で $Y_2O_3$ が三次元的に連結したネットワーク構造を有した素材(実施例4)では、内部から $Y_2O_3$ が供給され、アーク放電試験中においても皮膜の形成が生じるため、ほとんどアーク電流の低下は認められない。よって、製造条件の適正化により、このようなネットワーク組織の形成は経年劣化抑制に極めて有効であることがわかる。

【0078】第12実施形態(図11)

本実施形態では、プラズマ溶射によりW表面に $Y_2O_3$ をコーティングした試験片(従来例1)と、焼結後にプラズマフレーム加熱処理を施した10体積% $Y_2O_3$ -W合金の試験片(実施例1)とを作成した。図11は、これらの試験片を1600℃の熔融イットリウム中に1時間浸漬する試験を10回繰り返す、その後、腐食量を測定した結果を示している。

【0079】この図11に示すように、プラズマ溶射により $Y_2O_3$ をコーティングした試験片では、一回の浸漬試験により $Y_2O_3$ コーティング層が剥離し、その結果、約12μmの腐食による減肉が観察された。一方、プラズマフレームにより加熱処理を施した試験片では腐食深さが約2μmと、加熱処理を施さない試験片に比べて腐食深さが約1/6程度まで減少することが確認された。

【0080】したがって、本実施例の希土類金属酸化物による表面コーティングは、金属部材の熔融金属耐食性の向上に極めて有効であることがわかる。



## 【0081】第13実施形態(図12)

本実施形態では、CVDによりW表面に $Y_2O_3$ をコーティングした試験片(従来例5)と、焼結後にプラズマフレームにより加熱処理後アーキング処理を施した、 $Y_2O_3$ のネットワーク組織を有する20体積% $Y_2O_3$ -W合金試験片(実施例6)とを作成した。図12は、これらの試料について、アーク放電特性を比較した結果を示している。

【0082】本実施形態では試験片を陰極とし、対極との間に一定の電圧を印加した。図12では、試験開始時に測定されたアーク電流密度の経時変化を示している。なお、図12の縦軸には20体積% $Y_2O_3$ -W合金試験片において、試験開始時に測定された電流値を基準とし(100%)、その値に対する相対電流密度をプロットしてある。また、同図にはアーク放電による試験片の損耗量を併せて示す。

【0083】この図12に示したように、アーク放電試験の初期段階においては、アーク電流密度、損耗量ともに、両者の間には顕著な差が認められない。しかし、試験時間が1時間を過ぎた辺りから、CDVコーティング材のアーク電流密度は、徐々に低下する傾向を示した。また、それに伴い試験片の損耗量も増加する傾向を示した。

【0084】このように、試験時間が長くなるにつれてアーク電流が低下するのは、表面にコーティングされていた $Y_2O_3$ が次第に損耗し、Wが表面に露出したためである。また、一旦、Wのように仕事関数の大きい物質にアークスポットが形成されると、その凸部にアーク集中を生じ、損耗が急激に増加するためである。

【0085】一方、本実施形態により $Y_2O_3$ をコーティングした20体積% $Y_2O_3$ -W合金試験片では、終始安定したアーク電流密度を示し、また、損耗量も著しく少ないことが確認された。これは、アークにより表面の $Y_2O_3$ コーティング層が損耗すると同時に、内部から $Y$ もしくは $Y_2O_3$ が表面に供給されるため、常に表面が $Y_2O_3$ により被覆されるためである。

## 【0086】

【発明の効果】以上で詳述したように、本発明に係るセラミックコーティング材料によれば、コーティング皮膜が容易に剥離したり割れを生じることがなく、かつ損耗しにくい等の優れた特性を有するものとなる。

【0087】また、本発明に係るセラミックコーティング材料の製造方法によれば、密着性および均質性に優れた希土類金属または希土類金属酸化物のコーティング皮膜を短時間で形成することができる。

【0088】さらに本発明に係る高温部材によれば、前

記の優れた特性を有するセラミックコーティング材料を、フィラメントのような微細製品から大形製品までに広く適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)、(c)は本発明の第1実施形態を説明する図で、高融点金属表面への希土類金属酸化物のコーティング方法の原理を示す模式図。

【図2】本発明の第1実施形態を説明する図で、 $Y_2O_3$ をコーティングした $Y_2O_3$ -W合金における、表面W部の深さ方向の元素分布を示す特性図。

【図3】本発明の第2実施形態を説明する図で、加熱処理した場合と加熱処理後アーク処理を施した場合のコーティング層の厚さを比較した特性図。

【図4】本発明の第3実施形態を説明する図で、コーティング層の厚さに及ぼすマトリクス金属の影響を示した特性図。

【図5】本発明の第5実施形態を説明する図で、コーティング層の厚さに及ぼす $Y_2O_3$ 分散粒子の大きさの影響を示した特性図。

【図6】本発明の第6実施形態を説明する図で、コーティング層の厚さに及ぼす加熱方法の影響を示した特性図。

【図7】(a)～(f)は本発明の第7および第8実施形態を示す図で、コーティング材料の製造工程模式図。

【図8】本発明の第9実施形態を説明する図で、HIP処理前後における焼結体の相対密度の比較を示した特性図。

【図9】本発明の第10実施形態を説明する図で、コーティング層の厚さと曲げ強度に及ぼす $Y_2O_3$ 添加量の影響を示した特性図。

【図10】本発明の第11実施形態を説明する図で、本発明により $Y_2O_3$ が連続した組織を有する素材を用いてコーティングした場合の、アーク電流密度の経時変化を示した特性図。

【図11】本発明の第12実施形態を説明する図で、本発明により $Y_2O_3$ をコーティングした材料におけるアーク電流密度の経時変化を示した特性図。

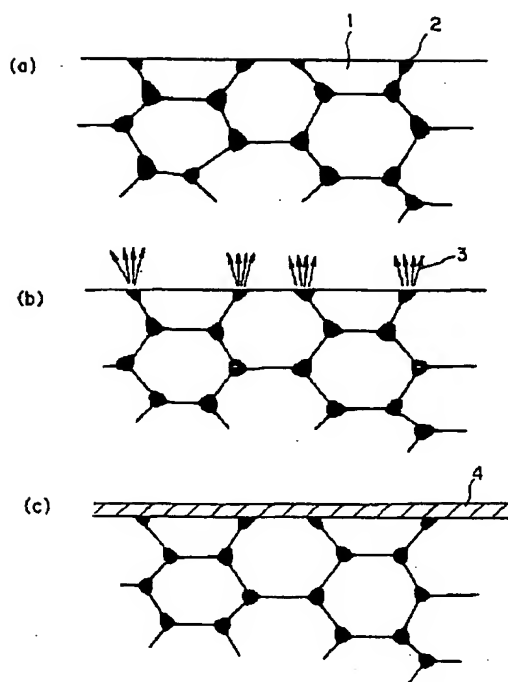
【図12】本発明の第13実施形態を説明する図で、本発明により $Y_2O_3$ をコーティングした材料のアーク電流密度と損耗量の経時変化を示した特性図。

## 【符号の説明】

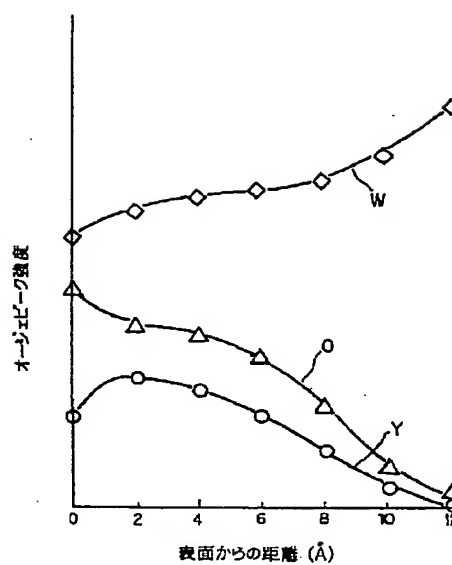
- 1 マトリクス金属
- 2 分散粒子
- 3 金属蒸気
- 4 セラミックコーティング層



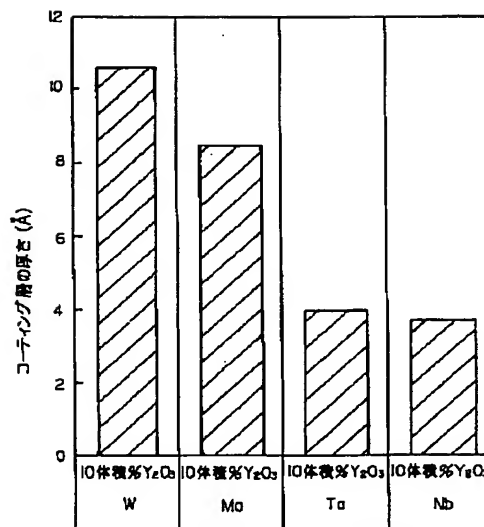
【図1】



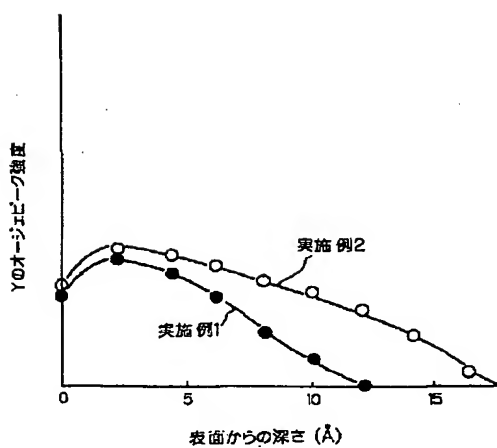
【図2】



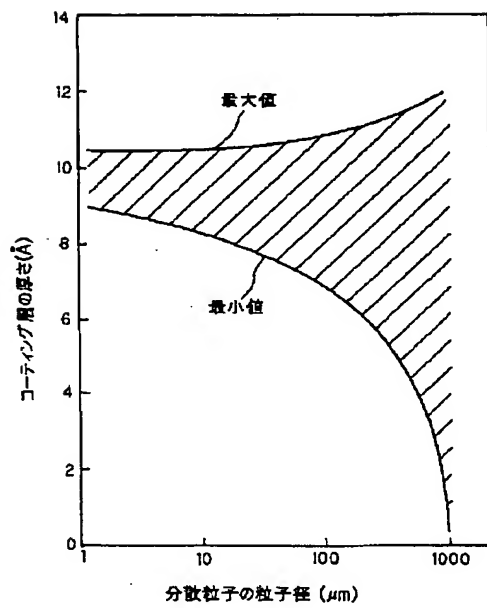
【図4】



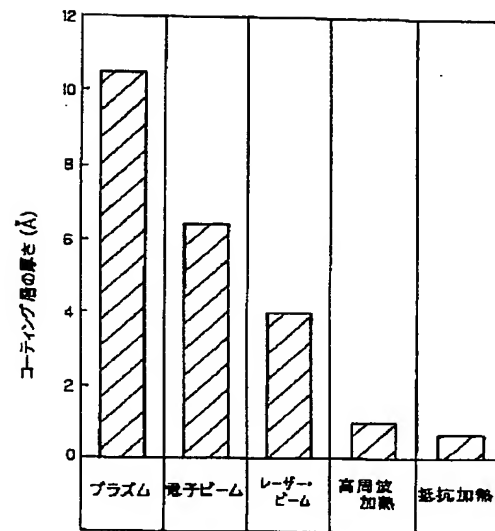
【図3】



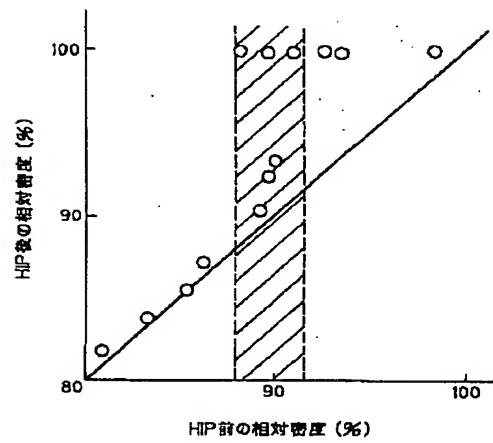
【図5】



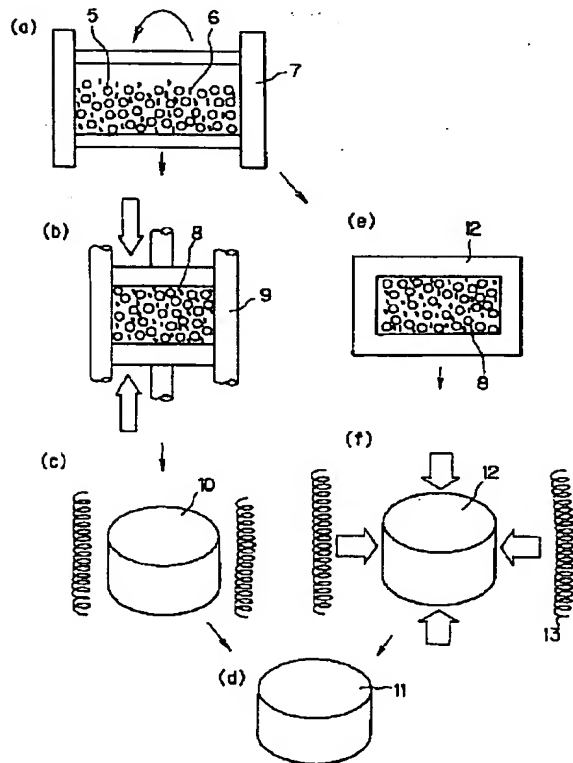
【図6】



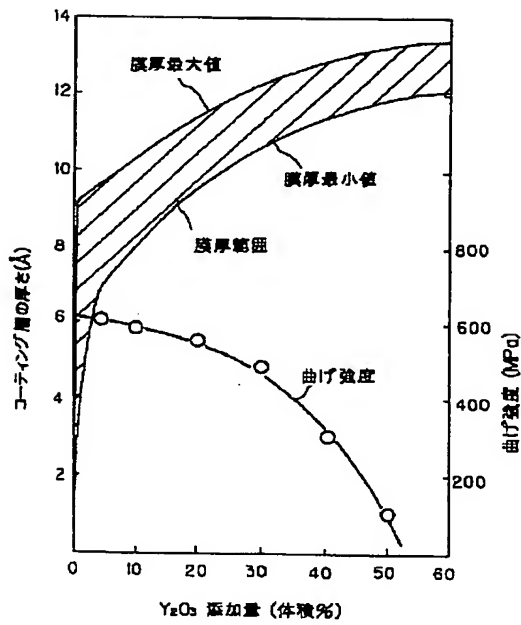
【図8】



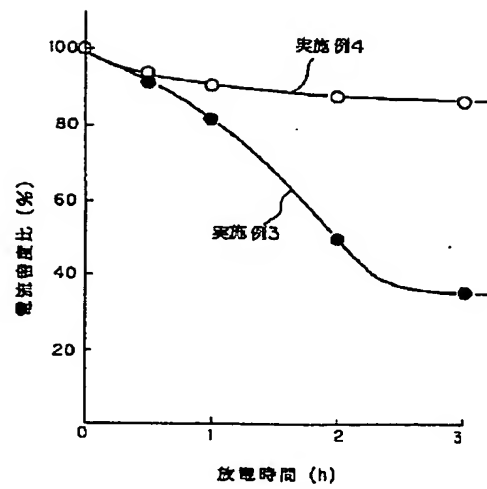
【図7】



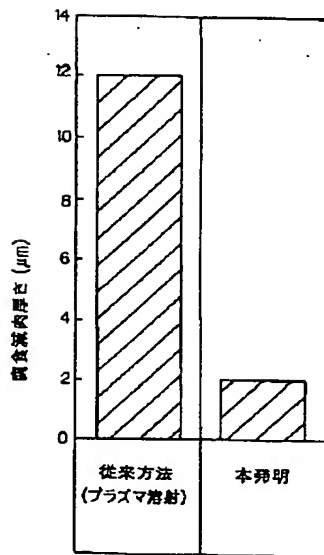
【図9】



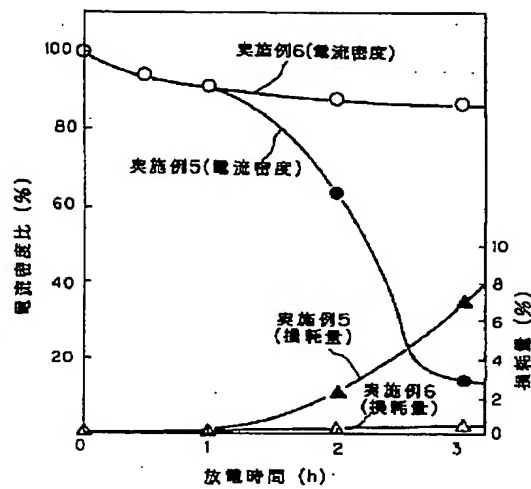
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 4/06

30/00

識別記号

F I

C 2 3 C 4/06

30/00

A